



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV RŮZNÝCH ANIONŮ NA FIXACI CU V ALKALICKY AKTIVOVANÉ STRUSCE

THE INFLUENCE OF DIFFERENT ANIONS ON FIXATION OF CU IN ALKALI-
ACTIVATED BLAST FURNACE SLAG

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Petr Böhm

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Koplík, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1232/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Petr Böhm**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jan Koplík, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název bakalářské práce:

Vliv různých anionů na fixaci Cu v alkalicky aktivované strusce

Zadání bakalářské práce:

Vypracování literární rešerše
Příprava matric na bázi alkalicky aktivované strusky
Výběr vhodných solí mědi pro imobilizaci v připravených matricích
Sledování vlivu solí mědi na porozitu připravených matric
Vyluhovací charakteristiky připravených matric dle ČSN EN–12457–1
Charakterizace fixace mědi v matricích
Srovnání schopností fixovat měď u připravených matric a portlandského cementu

Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Petr Böhm
student(ka)

Ing. Jan Koplík, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Práce se zabývá fixací mědi ve vysokopecní strusce aktivované sodným vodním sklem a tím, jaký vliv mají na imobilizaci různé anionty (síran, dusičnan, chlorid a oxid). To je ověřeno na základě vyluhovacích testů, podle ČSN EN – 12457-4. Koncentrace mědi ve výluzích byla stanovena pomocí optické emisní spektrometrie s buzením v plazmatu. Cílem práce je ověřit vliv přídatku (mědi) na výsledné mechanické vlastnosti materiálu a také specifikovat, jakým způsobem je těžký kov v matici vázán, přičemž struktura byla zkoumána za použití rastrovací elektronové mikroskopie.

ABSTRACT

The work deals with the fixation of copper in alkali activated blast furnace slag and with the influence of anions (sulphate, nitrate, chloride and oxide) to its immobilization. This is tested according to leaching tests ČSN EN – 12457 4. The concentration of copper in leachates was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. The aim of this work is to check the influence of addition (copper) to the resulting mechanical properties and also specify, how the heavy metal is bonded in the matrix. The structure was examined by scanning electron microscopy.

KLÍČOVÁ SLOVA

vysokopecní struska, alkalická aktivace, měď, imobilizace, vyluhovatelnost

KEYWORDS

blast furnace slag, alkaline activation, copper, immobilization, leachability

BÖHM, P. *Vliv různých anionů na fixaci Cu v alkalicky aktivované strusce*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 39 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Koplík, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu bakalářské práce Ing. Janu Koplíkovi, Ph.D., za jeho ochotu, vstřícnost a čas, který mi poskytl při psaní této bakalářské práce.

OBSAH

1	Úvod	7
2	Teoretická část	8
2.1	Strusky	8
2.2	Vysokopecní struska	8
2.2.1	Výroba	8
2.2.2	Chemické složení	9
2.2.3	Mineralogické složení	11
2.3	Ocelářenská struska	11
2.4	Struska z výroby fosforu	12
2.5	Alkalická aktivace	12
2.6	Alkalicky aktivovaný materiál (AAM)	12
2.6.1	Alkalické aktivátory	13
2.6.2	Aktivace strusky	13
2.7	Hydratační produkty	14
2.7.1	Mechanismus hydratace	15
2.8	Imobilizace těžkých kovů v AAM	16
2.8.1	Stabilizace v geopolymerech	16
2.8.2	Imobilizace mědi	18
3	Experimentální část	19
3.1	Přehled surovin	19
3.2	Příprava matrice	19
3.3	Měření pevností	19
3.4	Porozimetrie	19
3.5	Vyluhovací charakteristika	20
3.5.1	ICP- OES	20
3.6	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	21
3.7	Röntgenová difrakční analýza (XRD)	21
3.8	Analýza vysokopecní strusky	22
3.8.1	SEM	22
3.8.2	Velikost částic	23
3.8.3	Měrný povrch	23
3.8.4	XRD	23
4	Výsledky a diskuze	24
4.1	Mechanické vlastnosti připravených vzorků	24

4.2	Porozimetrie	25
4.3	Vyluhovací charakteristika.....	26
4.4	SEM	27
4.5	XRD	35
5	Závěr	36
6	Zdroje	37
7	Seznam použitých zkratek	39

1 ÚVOD

Odpadové hospodářství je důležitou součástí každé průmyslové výroby, a ačkoliv je většina odpadů recyklována či bezpečně skladována, existují stále odpadní materiály, které mohou ohrožovat životní prostředí. Jsou to mimo jiné i těžké kovy, mezi které patří například olovo nebo měď. Vysoký obsah mědi v lidském těle může způsobit poškození ledvin, jater a v extrémních případech i smrt. Měď se v přírodě vyskytuje přirozeně a lidé a zvířata ji přijímají požitím v potravě a ve vodě. Zvýšené koncentrace mědi se mohou vyskytovat v blízkosti továren a v oblastech kde se kov těží, proto je velmi důležité zabývat se bezpečným stabilizováním tohoto prvku.

Efektivní řešení je imobilizace těžkých kovů v anorganických pojivech, kterými jsou například různé druhy cementů, které se hojně využívají ve stavebnictví. Tyto látky jsou schopné zadržet ve své struktuře kationty kovů a to fyzickým zapouzdřením nebo chemickými vazbami. V poslední době se také využívá vysokopecní struska, která v kombinaci se vhodným alkalickým aktivátorem vykazuje velmi dobré vlastnosti, co se týče pevností i případné imobilizace těžkých kovů. Vysokopecní struska je materiál, který vzniká při výrobě železa a její složení je závislé na typu železa a místě kde výroba probíhá. Nicméně základ tvoří CaO , Al_2O_3 , SiO_2 a MgO .

Cílem této práce je ověřit schopnost vysokopecní strusky stabilizovat měď a tudíž i případné využití tohoto materiálu pro účinnou a bezpečnou inhibici.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Strusky

Jako strusky jsou označovány doprovodné hutní výrobky, které vznikly roztavením rud, přísad struskotvorných látek a minerálních podílů pevných paliv v průmyslových pecích. Zpracováním strusek lze vyrábět cenově výhodné pórovité kamenivo [3].

2.2 Vysokopecní struska

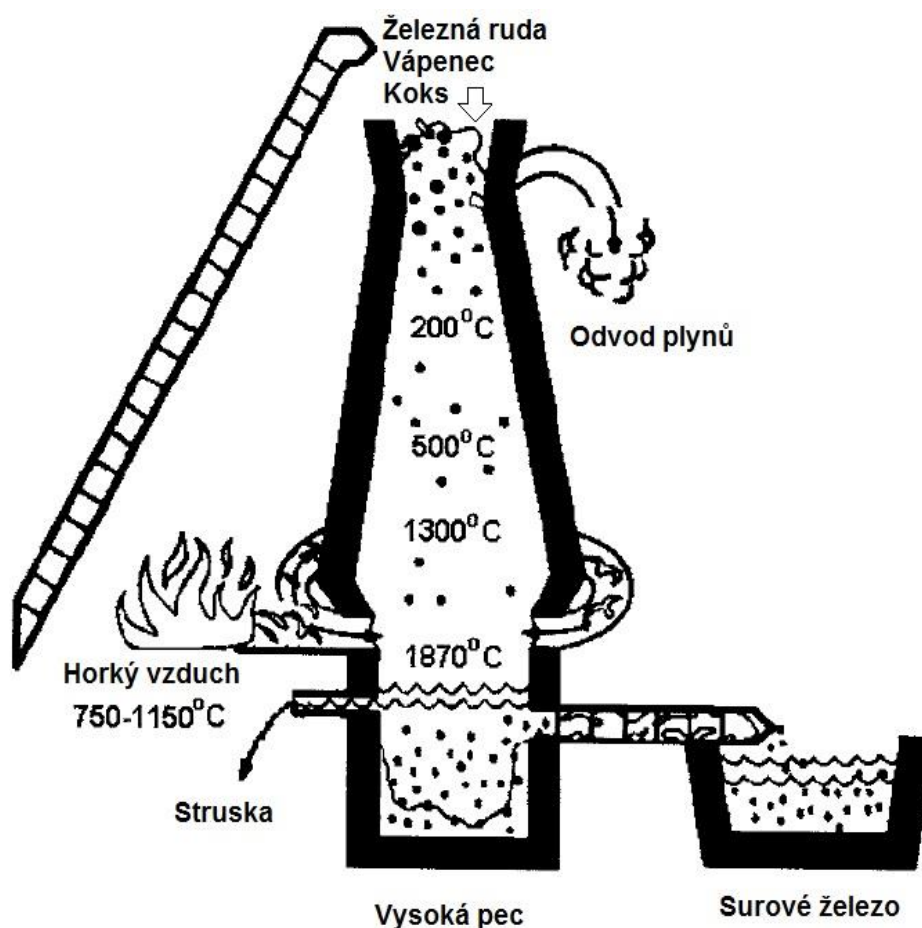
Vysokopecní struska vzniká jako vedlejší produkt při výrobě železa. Pokud se roztavená struska rychle ochlazuje ponořením do vody, dochází k jejímu zatuhnutí ve skelném stavu a tím získává hydraulické vlastnosti. V současné době se většina strusek používá v oborech cementářského a stavebního průmyslu. Jen v Číně se každoročně generuje více než 100 milionů tun strusky. Struska obsahuje velmi reaktivní oxid křemičitý a oxid hlinitý a může být dobrou surovinou pro imobilizaci těžkých kovů [14].

2.2.1 Výroba

Na začátku tavení se do vysoké pece zaváží železná ruda, železný šrot, vápenec a dolomit. Zároveň je zde přítomný koks, který slouží jako palivo a také jako redukční činidlo. Železná ruda se skládá z oxidu železitého (Fe_2O_3) a oxidu železnato-železitého (Fe_3O_4) s obsahem železa 50 % – 70 %. Zatímco materiál klesá ke dnu pece, je podroben několika chemickým a fyzikálními reakcím [1].

Koks sestupuje na úroveň vhánění horkého vzduchu, kde s ním reaguje a vytváří oxid uhelnatý. Ten redukuje oxidy železa na čisté železo za vzniku oxidu uhličitého, který odchází na vrchu pece. Vápenec se rozkládá na oxid vápenatý (CaO) a oxid uhličitý (CO_2). CaO tvoří základ roztavené strusky s velkým množstvím příměsí, z nichž jsou v největším podílu zastoupeny oxid křemičitý (SiO_2), oxid hlinitý (Al_2O_3) a oxid hořečnatý (MgO). Roztavená struska se nachází nad surovým železem kvůli nižší hustotě a je oddělována pomocí přepážky, která lehčí strusku odvádí do struskového žlabu, pomocí něhož je dopravována do struskových pánví. Samotná struska vzniká ochlazením struskové taveniny. Chlazení musí být rychlé, protože kdyby byla tavenina chlazená pomalu, docházelo by ke krystalizaci některých fází a materiál by neměl žádné hydraulické vlastnosti. Pokud je tedy struska chlazená dostatečně rychle, dochází ke vzniku sklovité fáze s vlastnostmi hydraulické látky.

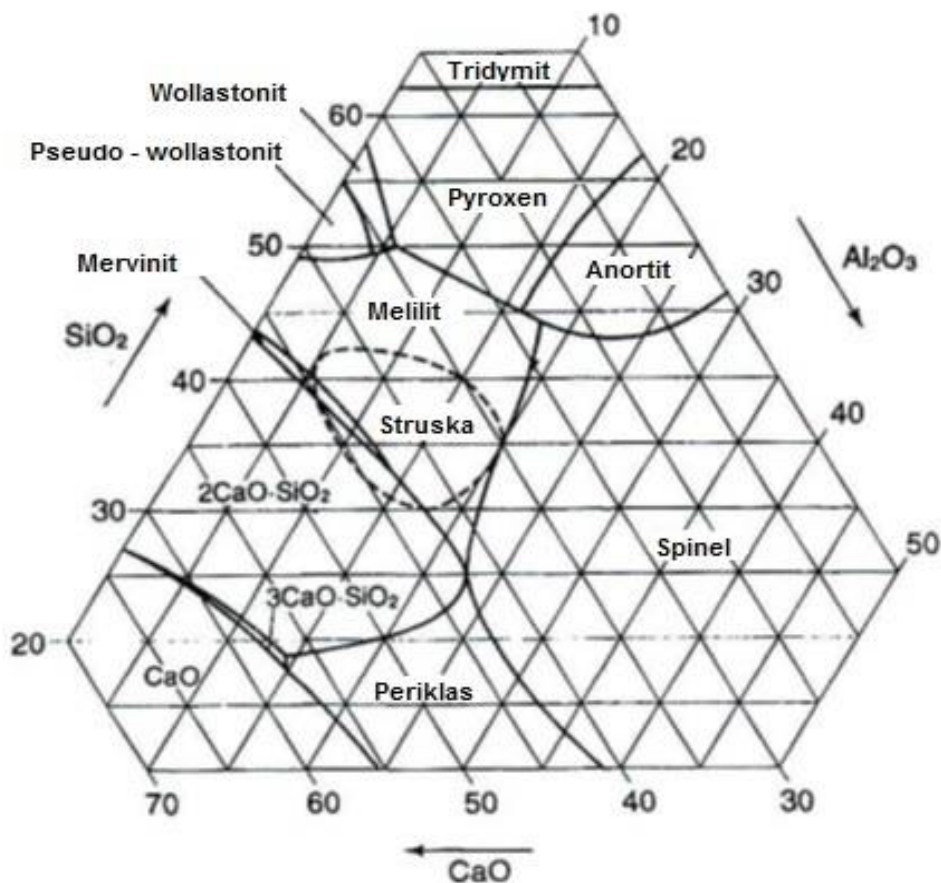
Granulace strusky se provádí dvěma způsoby. V prvním případě se zkrápí vodou, v druhém případě je tavenina vpouštěna do nádrže s vodou a dochází ke vzniku částic o velikosti hrubého písku. V obou případech je produkt následně vysoušen a semlet [2]. Odvod strusky a znázornění vysoké pece je na obr. 1.



Obr. 1 Schéma vysoké pece [1]

2.2.2 Chemické složení

Složení vysokopecní strusky závisí na složení vkládané rudy a na typu vyráběného železa. Nicméně hlavními složkami jsou již zmíněné čtyři oxidy v orientačním obsahu: CaO 30 – 50 %, SiO_2 28 – 38 %, Al_2O_3 8 – 24 %, MgO 1 – 18 %. Vedlejšími složkami, jejichž obsah bývá do 3 %, jsou oxid železnatý, oxid sodný a oxid draselný (podrobné složení znázorněno v tab. 1). Chemické složení vysokopecní strusky je také vyjadřováno v čtyřfázovém, nebo v třífázovém diagramu $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (C-S-A), kde se předpokládá konstantní obsah MgO (obr. 2). Strukturu sklovité strusky lze vnímat jako amorfní SiO_2 , ve kterém jsou vazby křemíku na kyslík porušeny a do struktury vstupují kationty kovů nazývané jako strukturní modifikátory. Přítomné křemičitanové tetraedry $(\text{SiO}_4)^{4-}$ jsou propojeny do sítě pomocí atomů kyslíků [2].



Obr. 2 Třífázový diagram C-S-A chemického složení vysokopecní strusky [2]

Dalším způsobem, jakým lze vyjádřit složení strusky jsou, podobně jako u cementu, tzv. moduly. Jedním z nich je modul bazicity (M_b):

$$M_b = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}, \quad (1)$$

který vyjadřuje poměr mezi zásaditými a kyselými oxidy, jehož hodnota u granulovaných strusek vhodných pro výrobu struskoportlandských cementů by měla být větší než 1 [3].

Dalším kritériem pro posuzování kvality vysokopecních strusek je index F, který zohledňuje i vliv CaS a MnO:

$$F = \frac{CaO + CaS + 0,5 \cdot MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO}. \quad (2)$$

Podle tohoto kritéria se strusky dělí do 3 kategorií:

1. Strusky nevhodné pro výrobu struskoportlandských cementů, které nabývají hodnot $F < 1$,
2. strusky přijatelné kvality pro výrobu struskoportlandských cementů, které nabývají hodnot $F = 1,5-1,9$,
3. strusky velmi dobré kvality, které nabývají hodnot $F > 1,9$ [18].

Tab. 1 Běžné složení vysokopecní strusky [3]

oxidy	obsah [%]
SiO ₂	21,0-40,0
Al ₂ O ₃	5,0-14,5
FeO	0,2-2,8
MnO	0,2-10,5
CaO	29,0-48,0
MgO	1,0-15,0
S ²⁻	0,5-3,8

2.2.3 Mineralogické složení

Mineralogické složení vysokopecních strusek představuje v největším podílu (90 %) melilit, což je izomorfní směs gehlenitu C₂AS a ackermanitu C₂MS₂, dále je přítomen α- dikalciumsilikát i β- dikalciumsilikát (C₂S), mervinit C₃MS₂, monticellit CMS aj. [3].

Ačkoliv jsou vysokopecní strusky označovány za objemově stálé, může u krystalických strusek dojít k silikátovému rozpadu, který způsobí značné objemové nestálosti (až 10 %). Tento rozpad nastává při modifikační přeměně β- C₂S na γ- C₂S, ke které zpravidla dochází při chlazení strusky, nicméně může probíhat i několik let po ochlazení. Silikátový rozpad nastává u strusek zásaditých s vyšším obsahem CaO [3].

2.3 Ocelářská struska

Na rozdíl od vysokopecní strusky, ocelářská struska z kyslíkových konvertorů (BOF) i z pecí s elektrickým obloukem (EAF) obsahuje volné nehydratované vápno (CaO), které může být příčinou objemové nestability. Tato nestabilita vyžaduje mnoho zkušebních procesů a kontrol kvality, než může být struska využita například ve stavebnictví. Většina ocelářských strusek obsahuje v nejvyšším podílu (88-92 %) 4 oxidy: CaO, MgO, SiO₂ a FeO. Poměry těchto oxidů a obsah vedlejších složek jsou velmi variabilní (běžné složení znázorněno v tab. 2) a závisí na surovém materiálu, typu vyráběné oceli a podmínkách v peci. Základ mineralogického složení ocelářské strusky tvoří C₂S, C₃S a směsné krystaly MgO, FeO a MnO [15].

Rychlost hydratace volného vápna v ocelářské strusce je oproti hydrataci páleného vápna (30 min) velmi pomalá. Důvodem je hustší struktura CaO způsobena kalcinační teplotou cca 1700 °C a tím i snížená schopnost reakce s vodou [15]:



Tab. 2 Běžné složení ocelářských strusek [15]

Chemické složení [%]	FeO	MnO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
BOF	10-35	2-15	8-20	30-55	1-6	5-15
EAF	15-30	3-10	9-20	35-60	2-9	5-15

2.4 Struska z výroby fosforu

Elementární fosfor se vyrábí tavením směsi fosforečnanů, koksu a křemenného písku v elektrické peci. Fosforečnanové rudy se skládají z malých částic a surovina proto musí být před tavením aglomerována. Koks se v peci váže na kyslík za tvorby oxidu uhelnatého a uvolnění par fosforu. Nejvýznamnějším minerálem pro výrobu fosforu je fosforečnan vápenatý ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

Struska z výroby fosforu je složena převážně z SiO_2 a CaO . Poměr $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$ se pohybuje od 0,8 až do 1,2. Fosforečnan lze redukovat i bez přítomnosti křemičitanového písku, nicméně přidání křemičitanu činí taveninu v peci méně viskózní a redukce probíhá snadněji. Fosforečnanové minerály obsahují nečistoty, jako jsou třeba fluoroapatit, vápence a jíly. Tyto nezredukované sloučeniny se objevují ve strusce, přičemž výroba jedné tuny elementárního fosforu generuje více než deset tun strusky.

Granulovaná struska má sklovitou strukturu podobnou vysokopecní strusce, čili je to latentní hydraulický materiál, ale méně reaktivní než vysokopecní struska kvůli nižšímu obsahu Al_2O_3 [1].

2.5 Alkalická aktivace

Reakce alkalického aktivátoru s pevným materiálem obsahujícím oxid hlinitý a oxid křemičitý za účelem vytvoření pevného materiálu srovnatelného s portlandským cementem, byl poprvé patentován německým chemikem Kühlem v roce 1908. Kombinace mleté strusky s KOH byla popsána jako plně rovnocenná nejlepším portlandským cementům. Z vědeckého hlediska byla tato problematika podrobněji popsána Purdonem, který v roce 1940 testoval více než 30 různých vysokopecních strusek aktivovanými roztoky hydroxidu sodného (NaOH) a hydroxidu vápenatého ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a dosahoval konečné pevnosti srovnatelné s pevnostmi portlandského cementu [9].

Obecně alkálie jako sodík (Na) a draslík (K) přináší několik problémů v technologii betonu a portlandského cementu. Způsobují vznik nežádoucích křemičitanových a hlinitanových fází typu $\text{KC}_{12}\text{S}_{23}$ a NC_8A_3 . Další potíže se mohou objevit při výrobě slínku a při reakci alkálií s křemičitany v betonu. Tyto okolnosti vyžadují omezení výskytu alkálií, jako například u oxidu sodného (Na_2O) do 0,6 %. Na druhou stranu rozpustné alkalické sloučeniny urychlují hydratační procesy u hydraulických směsí, čímž usnadňují tvorbu nových hydratačních fází [4].

2.6 Alkalicky aktivovaný materiál (AAM)

Alkalicky aktivovaný materiál je široká klasifikace, která zahrnuje jakýkoliv pojivový systém odvozený reakcí zdroje alkalického kovu s pevným silikátovým práškem. Pevná látka může být například struska, pucolán, vysokoteplotní nebo fluidní popílek. Obecně se tyto látky rozdělují na materiály s vysokým obsahem vápníku a na materiály s nízkým obsahem vápníku. Jako alkalický aktivátor může být použit alkalický hydroxid, uhličitan, síran, hlinitan nebo oxid [9].

Alkalická aktivace alumino- silikátových materiálů představuje komplexní proces, který dosud nebyl úplně popsán. Reakce takových materiálů v alkalickém prostředí spočívá především v rozpadu vazeb Si-O-Si a následném vzniku nových fází, kde podstatnou roli hraje navázání atomu hliníku do původní struktury Si-O-Si . Vzniká alumino- silikátový gel, jehož složení lze charakterizovat vzorcem:

$$\text{Mn}[-(\text{Si} - \text{O})_z - \text{Al} - \text{O}]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}. \quad (4)$$

V závislosti na složení výchozích materiálů a podmínkách reakce, mohou vznikat také C-S-H a C-A-H fáze.

2.6.1 Alkalické aktivátory

Jako aktivátory se většinou používají alkalické soli a hydroxidy. Můžeme je rozdělit do 6 skupin podle jejich chemického složení:

1. Hydroxidy: MOH ,
2. slabé kyselé soli: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF ,
3. křemičitany: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$,
4. hlinitany: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$,
5. hlinitokřemičitany: $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$,
6. silné kyselé soli: M_2SO_4 .

Ze všech těchto možných aktivátorů jsou hydroxid sodný (NaOH), uhličitan sodný (Na_2CO_3), křemičitan sodný, neboli vodní sklo ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) a síran sodný (Na_2SO_4) nejrozšířenější a ekonomicky nejvýhodnější [1].

Hydroxid sodný je vedle kyseliny sírové a uhličitanu sodného jedna z nejdůležitějších sloučenin chemického průmyslu. Neexistuje téměř žádná chemikálie, která by pro svoji výrobu nevyžadovala některou z těchto tří sloučenin. Vyrábí se elektrolýzou roztoku chloridu sodného ve vodě (solanka). Pevný hydroxid se získává ochlazením roztaveného hydroxidu, ze kterého byla odpařena veškerá voda. NaOH se používá jako urychlovač hydratace cementů, nicméně následkem je snížení pevnosti po 7 až 14 dnech hydratace. Používá se ve formě roztoku kvůli velmi vysokému rozpouštěcímu teplu. V případě použití v pevné formě by toto teplo způsobilo příliš výrazné zvýšení teploty během hydratace [1].

Křemičitan sodný, je obecný název pro řadu sloučenin se vzorcem $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, kde n může být teoreticky libovolné číslo. Křemičitany s různým číslem n mohou mít i různé vlastnosti i různé aplikace. U komerčních produktů se tato hodnota pohybuje od 1,60 do 3,85. Název vodní sklo poprvé použil Johann Nepomuk von Fuchs v roce 1818, který pozoroval sklu podobné vlastnosti při rozpuštění oxidu křemičitého v hydroxidu sodném. Dříve se křemičitan sodný používal na výrobu mýdla, nyní jsou tyto látky označovány jako nejúčinnější aktivátory pro většinu alkalicky aktivovaných cementů [1].

2.6.2 Aktivace strusky

Vysokopevní struska je latentně hydraulické pojivo, které není schopné hydratovat a vytvářet pevnou strukturu pouze působením vody. Hydratace proto musí být iniciována vhodným aktivátorem. Nejčastějšími aktivátory strusek jsou alkalické křemičitany- vodní skla, hydroxidy a uhličitan, a to aktivátory sodné a draselné. U alkalicky aktivovaných struskových cementů může být aktivátor přidán ve formě roztoku ve vodě, nebo je smíchán se struskou v práškové formě [5]. Aktivace strusky závisí na pH aktivačních roztoků a hydratace je tím rychlejší, čím vyšší je pH aktivátoru [1].

Pokud se mletá struska smísí s vodou nebo s vodným roztokem obsahujícím aktivátor, částice strusky se rozptýlí ve vodě a vzniká pasta. Hydratace alkalicky aktivovaných struskových cementů je komplikovanější proces, než je tomu u portlandského cementu, jelikož vlastnosti strusky se mohou díky různé přípravě železa a různému složení vstupních materiálů výrazně lišit. Povaha a množství aktivátoru má také velký vliv na hydratační mechanismy, produkty a strukturu výsledného pojiva. Na výslednou hydraulicitu strusky má vliv několik faktorů, mezi které patří chemické složení, obsah skelné fáze, jemnost a teplota při vytvrzování. Přítomnost vedlejších složek může také ovlivnit hydraulicitu strusky. Například přítomnost S^{2-} (2-2,5 %) má příznivý

vliv na hydraulické vlastnosti, protože způsobuje poruchu sítě. Nicméně hlavním nositelem hydraulických vlastností je skelná fáze, díky které má struska vysoký obsah vnitřní energie potřebné pro její reaktivitu.

Hydraulicita lze vyjádřit modulem aktivity, což je poměr $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$, který by měl nabývat hodnoty maximálně 4. Další stupeň hydraulické aktivity je dán obsahem MgO a Al_2O_3 , přičemž při více než 5% obsahu MgO se aktivita strusky snižuje, zatímco nevyšší aktivity dosahuje při 20% obsahu Al_2O_3 [1].

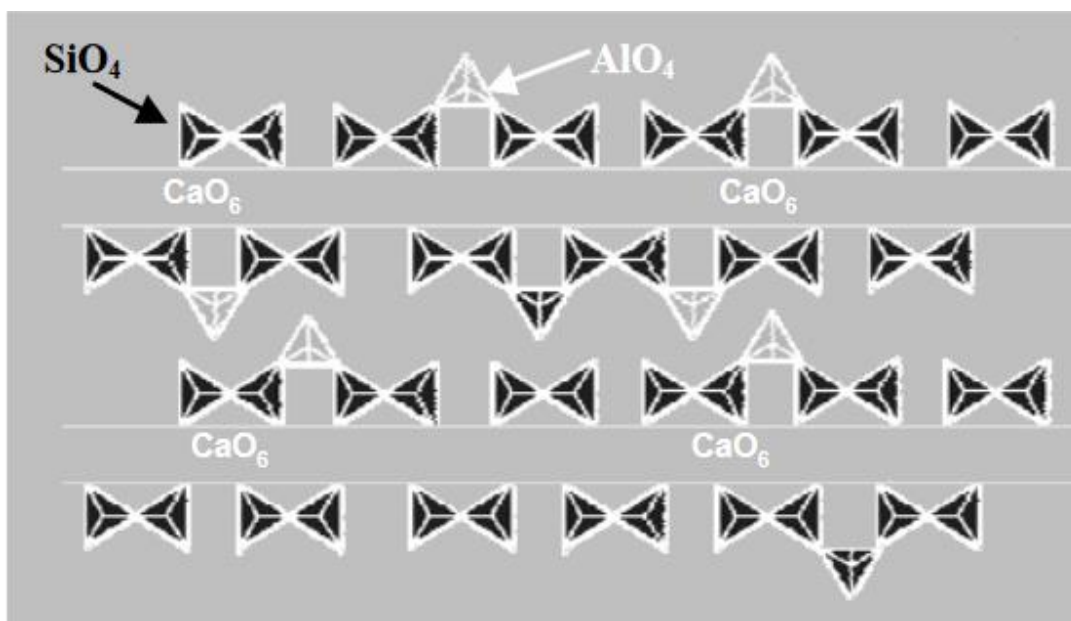
2.7 Hydratační produkty

Jako hydratace označuje reakce mezi cementem a vodou. Při hydrataci dochází k rozpouštění skelné fáze a následně k tvorbě hydratovaných křemičitanů vápenatých (CSH gel). CSH gel je nepropustný pro vodu a zabraňuje další hydrolyze. V případě vysokopecní strusky je v tomto gelu zakomponovaný i oxid hlinitý, tudíž hlavním reakčním produktem je CASH gel. Za přítomnosti alkálií vznikají hydráty alkalických křemičitanů rozpustných ve vodě, které umožňují další rozpouštění skelné fáze [7]. Hydratace alkalicky aktivované strusky (AAS) probíhá během 24 hodin, přičemž třetina objemu strusky zreaguje již během první hodiny od smíchání [8].

Struktura pojivových gelů vytvořených aktivací vysokopecní strusky je závislá na různých chemických faktorech, které řídí reakční mechanismus a v důsledku toho také mechanické pevnosti a trvanlivost. Tyto faktory lze rozdělit do dvou kategorií: první se přímo týkají použitého aktivátoru a druhé jsou spojeny s charakteristikou výchozích materiálů. Vývoj struktury AAS se řídí především čtyřmi fázemi: 1. rozpouštění sklovité fáze, 2. nukleace a růst pevných fází, 3. interakce a vytváření vazeb na rozhraní vzniklých fází, 4. následné reakce poháněny difuzí vzniklých produktů [9].

Díky nahrazení vápníku kationtem alkalického kovu je poměr C/S v CSH gelu nižší než u portlandských cementů (cca 1,1). V tomto případě lze gel nazývat např. NACSH (aktivace sodným sklem). Vedlejším vznikajícím produktem je C_4AH_{13} (aktivace sodným sklem), C_2ASH_8 (aktivace hydroxidem sodným), $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (aktivace uhličitanem sodným), zeolity jako gismondin a garronit (vytváří se ve struskách s vysokým obsahem Al_2O_3) [9].

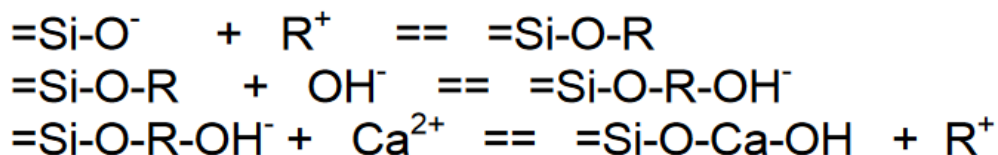
Struktura a složení gelu jsou velmi důležité aspekty odpovědné za fyzikální a mechanické vlastnosti výsledného betonu. Charakterizovat tyto gely není úplně snadné a to kvůli jejich amorfní povaze. Nicméně struktura CASH gelu byla popsána a je zobrazena na obr. 3 [10].



Obr. 3 Schéma struktury CASH gelu [10]

2.7.1 Mechanismus hydratace

Pro alkalickou aktivaci systémů bohatých na SiO_2 a CaO jako je například vysokopecní struska navrhli Glukhovskiy a Krivenko model, ve kterém v počátečních stádiích hydratace působí kation (R^+) jako katalyzátor reakce, který umožňuje začlenění Ca^{2+} kationtů. Mechanismus je znázorněn na obr. 4. S probíhající reakcí kationty slouží jako látky formující strukturu. Velký vliv, zejména zpočátku hydratace, mají na průběh také anionty, na kterých jsou kationty vázané [10].



Obr. 4 Mechanismus reakce kationtu R^+ [10]

2.8 Imobilizace těžkých kovů v AAM

Těžké kovy jsou nedílnou součástí odpadů v průmyslu. Mohou existovat v různých formách, například chloridů, síranů a fluoridů. Většina z nich je toxická, mutagenní a karcinogenní. Vzhledem k tomu, že koncentrace těžkých kovů v odpadech se mění v širokém rozmezí a může překročit akceptovatelný limit, odpady obsahující těžké kovy představují vážné ohrožení zdraví lidí a zvířat a je v zájmu tyto látky stabilizovat. Samotná stabilizace je proces, kdy je toxický odpad převáděn na fyzikálně a chemicky stabilnější formu [11]. Těžké kovy musí být před bezpečnou likvidací buď extrahovány, nebo imobilizovány. V případě, že nedochází k imobilizaci nebo fixaci těžkých kovů, vyžadují tyto nebezpečné materiály speciální skládku vyrobenou z dvojíých plastových a jílovitých obložení. To jsou povinné požadavky, které zajišťují, že odpad je likvidován přijatelně. Taková řešení jsou však velmi nákladná a časově náročná, vyžadující trvalou údržbu a monitorování prvních 30 let po uvedení do provozu. Stabilizace je vysoce praktická metoda imobilizace, protože může být aplikována na širokou škálu zdrojů odpadů obsahujících těžké kovy. Pro stabilizaci těžkých kovů se používají jak hydraulická tak nehydraulická pojiva. Z hydraulických jsou nejčastěji používány portlandské a struskoportlandské cementy. Z pojiv, která tuhnou pouze na vzduchu je to například bílé vápno a vápenný hydrát [12].

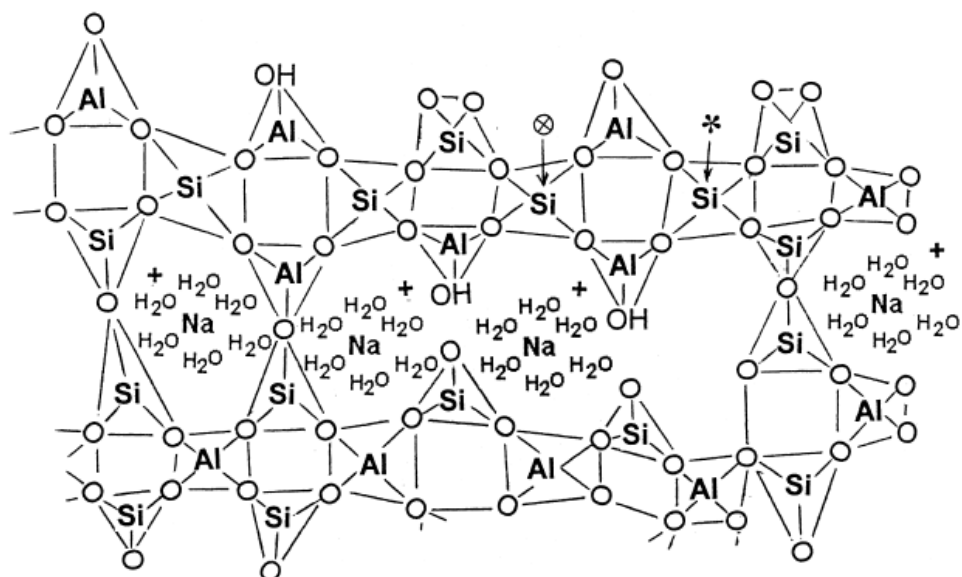
V posledních letech se jako stabilizátory nebezpečných odpadů také používají AAM. Kovový kation se může vázat do matrice prostřednictvím vazby Al-O nebo Si-O. Fyzický vázaný kation může být nahrazen jiným kationtem, pokud jeho okolí podporuje difúzní proces. Díky tomu mohou těžké kovy nahradit původní kationty v matrici AAM. Fyzikální fixace je dána mechanickými vlastnostmi matrice a její porézností. Chemická inhibice znamená vytvoření nových fází na bázi alumino-silikátu. Kovy mohou být také fixovány tvorbou nerozpustných solí, zejména hydroxidů. Fixace kovu je závislá na mnoha faktorech, kterými jsou například poréznost, pH a typ aktivátoru. Obecně je například olovo (Pb) lépe imobilizováno než měď (Cu) [12].

Některé vlastnosti alkalicky aktivovaného materiálu (rozložení a velikosti pórů, nízká propustnost, vysoká zásaditost, dobrá chemická stabilita a trojrozměrná mikrostruktura) naznačují potenciální úspěšnost při imobilizaci některých chemických látek, u kterých tradiční cementové systémy neposkytují pozitivní výsledky [13]. Například póry v pojivech z alkalicky aktivované strusky (<5 nm) jsou výrazně menší a je jich méně, než je tomu u portlandského cementu, z čehož vyplývá horší propustnost pro roztoky a tím nižší vyluhovatelnost [17].

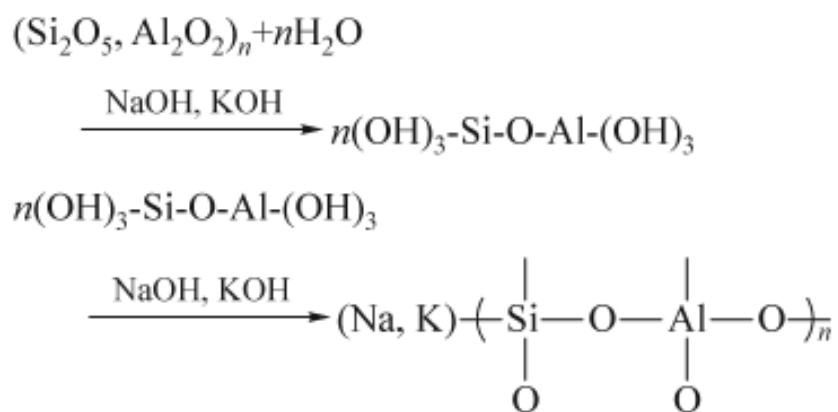
2.8.1 Stabilizace v geopolymerech

Podle Davidovitse jsou geopolymerní pojiva syntetické analogy přírodních zeolitických materiálů a vyžadují stejné hydratační podmínky pro syntézu. Reakční časy jsou však podstatně rychlejší než reakční doby srovnatelných zeolitů. To vede k amorfnímu nebo semikrystalickému produktu s některými zeolitickými vlastnostmi. V ideálním případě se geopolymery skládají z hlinitanového a křemičitanového tetraedru, střídavě propojenými a sdílejícími atom kyslíku. Polymerní struktura Al-O-Si je tedy hlavním stavebním prvkem geopolymery. Alkalický aktivátor přináší do struktury kation jako je například Na^+ nebo K^+ sloužící ke kompenzaci záporného náboje hlinitanového tetraedru. Mikrostruktura a tím pádem i vlastnosti geopolymery jsou dané poměrem Na : Si : Al (pokud je použit sodný aktivátor). Struktura geopolymery je znázorněna na obr. 5 [16].

Obecný vzorec geopolymery lze vyjádřit jako $\text{Me} [-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2]_n \cdot w \text{H}_2\text{O}$, kde n označuje stupeň polymerace a z počet tetraedrických jednotek. Me je alkalický kation [21].



Obr. 5 Schéma struktúry sodného geopolyméru [20]



Obr. 6 Schéma geopolymérace [21]

2.8.2 Imobilizace mědi

Obecně platí, že Cu a Pb představují největší zastoupení těžkých kovů v odpadech ve srovnání s jinými typy těžkých kovů. Testování materiálů pro imobilizaci těchto kovů a zlepšování této technologie je proto velmi důležité [14].

Za zvýšené hladiny Cu^{2+} v životním prostředí mohou například průmyslové odpadní vody z čistících zařízení, odpadní materiály z výroby pneumatik a průmysl hnojiv. Nadměrný obsah mědi v lidském těle vede k jeho akumulaci v játrech, což může způsobit až otravu. Zároveň vyšší obsah mědi představuje toxickou hrozbu i pro vodní organismy a to i při velmi nízkých koncentracích. Na počátku se na odstraňování těžkých kovů z odpadních vod používalo aktivní uhlí, avšak je to drahý materiál s vysokými náklady na výrobu. Dnes je pozornost zaměřena na různé adsorbenty, které dokáží imobilizovat těžké kovy z odpadních vod za nízkou cenu [22].

Podle literatury [21] je účinnost imobilizace v geopolymu vyšší se zvyšující se dávkou Na^+ v aktivátoru (Na_2SiO_3). Dále bylo zjištěno, že poměr Si/Al v se zvýšil, pokud se zvýšila dávka Na_2SiO_3 . To způsobilo zvýšení pevnosti vazby Si-O-Si v porovnání s vazbou Si-O-Al, což vedlo k vyšší účinnosti imobilizace Cu. Na druhou stranu přebytečný křemičitan sodný (při konstantní dávce Na^+), kvůli snížení pH a zvýšení viskozity roztoku alkalického aktivátoru, může inhibovat rozpouštění metakaolinu a znemožnit tvorbu geopolymerních fází. Dále je uváděno, že nejúčinnější imobilizace Cu probíhá při použití NaOH jako aktivátoru. Jako druhý nejúčinnější aktivátor je uveden Na_2SiO_3 .

Mechanismus imobilizace mědi v alkalicky aktivovaném materiálu zahrnuje nejen fyzické zapouzdření ale také tvorbu nových nerozpustných sloučenin. Imobilizační mechanismus je také ovlivněn fyzikálními vlastnostmi (viskozita suspenze, pevnost v tlaku konečného materiálu) [12].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Přehled surovin

- Vysokopecní mletá struska Štramberk- základ matrice,
- portlandský cement- CEM I- 42,5 R (Horné Srnie),
- CuO- p. a,
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - p. a,
- CuSO_4 - p. a,
- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - p. a,
- sodné vodní sklo- obsah vody 50,76 %, obsah Na_2O 15,52 %, obsah SiO_2 33,72 %,
- demineralizovaná voda.

3.2 Příprava matrice

Příprava všech vzorků probíhala stejným způsobem. Nejprve byly naváženy matrice (vysokopecní struska, portlandský cement) a k matricím byla přidána měď v různých formách (CuO , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CuSO_4 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) vždy tak, aby obsah mědi vůči pojivu byl 1 hm %. Následně byl ke směsi přidán aktivátor sodné vodní sklo, jehož koncentrace byla 8 % Na_2O k hmotnosti strusky. Vodní součinitel byl pro přípravu matrice ze strusky 0,33 a pro matrici z portlandského cementu 0,30. Takto připravená směs byla míchána na normové míchačce BS MI- CM5 AX od firmy beton system, a poté byla umístěna do forem.

Vzorky byly po dobu 24 hodin ponechány v uzavíratelných sáčkách s houbičkami pro udržení vlhkosti. Poté byly odformovány a výsledkem byly kvádry o rozměru $20 \times 20 \times 100$ mm. Byla změřena pevnost v tlaku po 24 hodinách a vzorky byly umístěny do nádoby, kde zráli po dobu 28 dní při laboratorní teplotě. Následně byla změřena pevnost v tlaku po 28 dnech a porozita, byly provedeny vyluhovací charakteristiky, analýza vzorků na elektronovém mikroskopu a na rentgenové difrakční analýze.

3.3 Měření pevností

Byly proměřeny pevnosti v tlaku po 1 dni a po 28 dnech zrání. Pevnost v tlaku byla měřena na lisu Detttest 3310 Beton system, který se skládá ze dvou ploch umístěných ve svislé poloze, přičemž spodní plocha je pohyblivá a horní nepohyblivá. Měření probíhalo při nárůstu síly 2,4 kN/s, hydraulický offset odpovídal 24 %.

3.4 Porozimetrie

Rtuťová porozimetrie je metoda, která se používá k měření pórovitosti materiálu aplikováním tlaku na vzorek ponořený do rtuti. Díky vynaloženému tlaku se rtuť dostane do pórů, přičemž velikost tlaku potřebného k vniknutí do pórů je nepřímo úměrná velikosti pórů [27].

Pro zjištění porozity byly připraveny kvádry o rozměru $20 \times 6,5 \times 6,5$ mm. Měření probíhalo na rtuťovém porozimetru PoreMaster 33 (Quantachrome instruments). Vzorky byly zváženy na analytických vahách a byly změřeny přesné rozměry stran kvádrů. Povrchové napětí použité rtuti činilo 480 erg/cm^2 a kontaktní úhel odpovídal 140° . Při

nízkotlakém měření byl rozsah tlaku 0,2 – 50 PSIA, při vysokotlakém byl rozsah 20 – 33 000 PSIA. Vyhodnocení výsledků probíhalo pomocí softwaru Poremaster.

3.5 Vyluhovací charakteristika

Výluhy z matric byly provedeny na základě ČSN EN – 12457-4 - Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 4: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním). Třepání bylo prováděno po dobu 24 hodin na kvádrech o rozměru 20×20×100 mm v demineralizované vodě, kde poměr pevné a kapalné fáze byl 1:10. Po dokončení třepání byla kapalná fáze odfiltrována za použití tlakové filtrace a membránových filtrů s póry o velikosti 0,40 µm. Koncentrace mědi ve výluzích byla stanovena pomocí optické emisní spektrometrie s buzením v plazmatu (ICP- OES).

3.5.1 ICP- OES

Princip optické emisní spektrometrie je založen na registrování fotonů vzniklých přechody valenčních elektronů z vyšších energetických stavů na stavy nižší. Měří se tedy záření emitované atomy nebo ionty v excitovaném stavu, které vzniká jejich zářivou deexcitací. Emisní spektrum má čárový charakter, to znamená, že při příslušných vlnových délkách jsou zaznamenávány spektrální čáry odpovídající jednotlivým přechodům. Abychom mohli zaznamenat atomové čárové spektrum, musí být prvky ve vzorku přítomny v atomární formě a musí být excitovány do vyšších energetických stavů.

Analyzovány mohou být vzorky v kapalném, plynném i pevném skupenství. Pokud jde o kapalně skupenství, vzorek je nejdříve pomocí zmlžovacího zařízení převeden na aerosol, který se vede přes mlžnou komoru do injektorové trubice plazmové hlavice. Plazma vzniká přenosem vysokofrekvenčního proudu do proudu plynu. Vzniklý ionizovaný plyn dále postupuje plazmovou hlavicí a v prostoru indukční cívky začne vodivý ionizovaný plyn fungovat jako sekundární zkratovaná strana transformátoru. Vzniklý sekundární vysokofrekvenční proud zahřeje proudící plyn na teplotu, kdy přejde na dobře vodivé plazma. Jako plazmový plyn se používá snadno ionizovatelný argon [24].

Měření bylo prováděno na přístroji Horiba Jobin Yvone, typ Ultima 2. Přístroj generoval plazmu v konfiguraci s radiálním uložením plazmového hořáku. Jako plazmový plyn byl použit argon. Zařízení poskytovalo skenování vlnových délek v rozsahu 160 – 800 nm s rozlišením 5 pm. Jako detektor byl použit fotonásobič s HDD systémem (High dynamic detection system). Podmínky měření jsou uvedeny v tab. 3.

Tab. 3 Podmínky měření ICP- OES

specifikace	hodnota
výkon	1400 W
otáčky pumpy	18 ot/min
plazmový plyn	12,5 l/min
stínící plyn	0,2 l/min
tlak na zmlžovači	3 bar
napětí fotonásobiče	750 V
vstupní šterbina	20 μm
výstupní šterbina	15 μm

3.6 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

SEM je metoda, která se používá na analýzu mikrostruktury pevných látek. Dochází zde k interakci svazku elektronů s povrchem měřeného vzorku. Při interakci primárních elektronů dochází k elastickým a neelastickým kolizím. Při neelastické kolizi dochází předání energie primárního elektronu atomu vzorku, přičemž se uvolní sekundární elektron a dojde k vyzáření röntgenova záření. Svazek elektronů řádkuje povrch materiálu a podle jeho charakteru se mění úroveň signálu v detektoru, čímž vzniká finální obraz. Při elastické kolizi nedochází k předání energie na atom vzorku, ale elektron pouze mění svoji trajektorii a stává se z něj zpětně odražený elektron.

Jako zdroj primárních elektronů se nejčastěji používá rozžhavené wolframové vlákno. Aby se zvýšila vodivost vzorku, pokrývá se povrch tenkou vrstvou kovu, nejčastěji zlatem nebo platinou [25].

Analýza byla provedena na přístroji EVO LS 10 od firmy Zeiss s EDS detektorem. Urychlovací napětí odpovídalo 15 kV. Proud použitý při snímání pomocí sekundárních elektronů byl 100 pA. Pro zvýšení vodivosti byly vzorky pozlaceny.

3.7 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

XRD se používá zejména na identifikaci krystalických fází materiálu. Každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, podle kterého jsme schopni ji identifikovat. Metoda je založená na interakci röntgenova záření s elektrony atomu. Díky pravidelnému uspořádání atomů v krystalické fázi, dochází ke vzniku difrakčních maxim. Poloha, tvar a intenzita difrakčních maxim závisí na druhu atomu a také na uspořádání atomů v 3D struktuře. Tento děj se řídí Braggovým zákonem

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda, \quad (7)$$

kde d je mezirovinná vzdálenost, θ je úhel dopadu röntgenova záření, n je difrakční řád a λ je vlnová délka röntgenova záření [26].

Vzorky na XRD byly připraveny pomletím testovacích těles na vibračním mlýně. Měření probíhalo na přístroji Empirean od firmy Panalytical. Podmínky měření jsou

uvedeny v tab. 4.

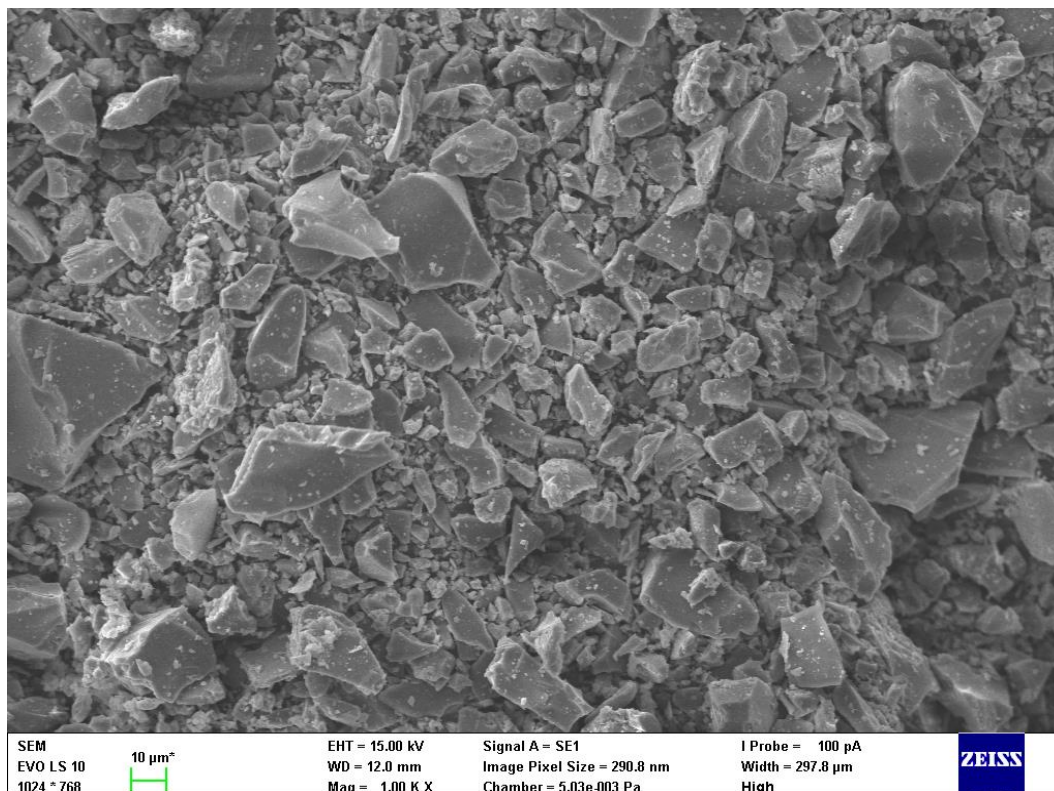
Tab. 4 Podmínky měření XRD

specifikace	hodnota
anodový materiál	měď
K- α vlnová délka	1,5405980 Å
napětí	40 kV
proud	30 mA
skenovací osy	Gonio
skenovací rozsah	5 – 90 2° θ
skenovací krok	0,0131303 2° θ
čas kroku	95,880 s

3.8 Analýza vysokopecní strusky

3.8.1 SEM

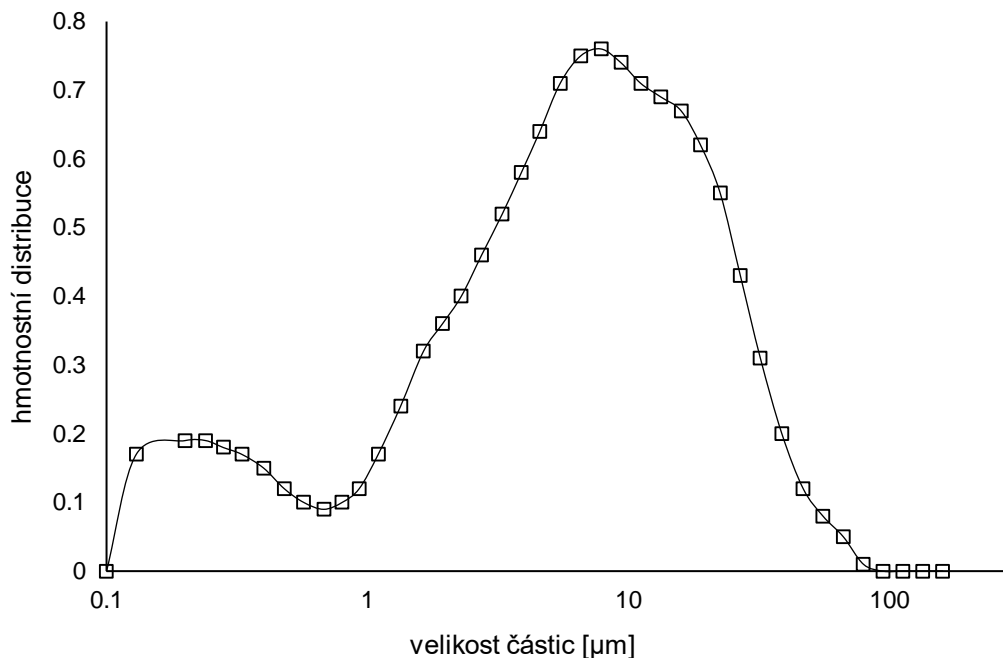
Pomocí SEM byla provedena analýza vysokopecní strusky, ta je tvořená nepravidelnými zrny s ostrými hranami o různých velikostech (obr. 7).



Obr. 7 Snímek vysokopecní strusky

3.8.2 Velikost částic

Dále byla stanovena distribuce velikosti částic laserovou difrakcí na difrakčním analyzátoru HELOS KR od firmy Sympatec. Graf distribuce velikosti částic je na obr. 8. Většina částic se pohybovala ve velikostech 5 – 20 μm .



Obr. 8 Graf distribuce velikosti částic vysokopeční strusky Štramberk

Tab. 5 Rozložení velikosti částic vysokopeční strusky Štramberk

	x (10 %)	x (50 %)	x (90 %)	x (99 %)
velikost částic [μm]	0,38	6,29	24,12	51,42

3.8.3 Měrný povrch

Měrný povrch vysokopeční strusky Štramberk byl stanoven na 1,623 m^2/g . Měření probíhalo na vysokorychlostním analyzátoru sorpce plynu NOVA 2200e (Quantachrome instruments). Vyhodnocení výsledků proběhlo pomocí softwaru NovaWin.

3.8.4 XRD

Pomocí XRD byly stanoveny krystalické fáze přítomné v granulované vysokopeční strusce Štramberk.

Majoritními krystalickými fázemi jsou merwinit a melilit, v menší míře se vyskytuje i kalcit. Velkou část strusky tvoří amorfni fáze.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou popsány výsledky naměřené pro vzorky skládajících se z vysokopecní strusky, sodného vodního skla, a z mědi v různých formách (CuO , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CuSO_4 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Pro porovnání bylo provedeno měření pevností a vyluhovací charakteristika pro matrici z portlandského cementu.

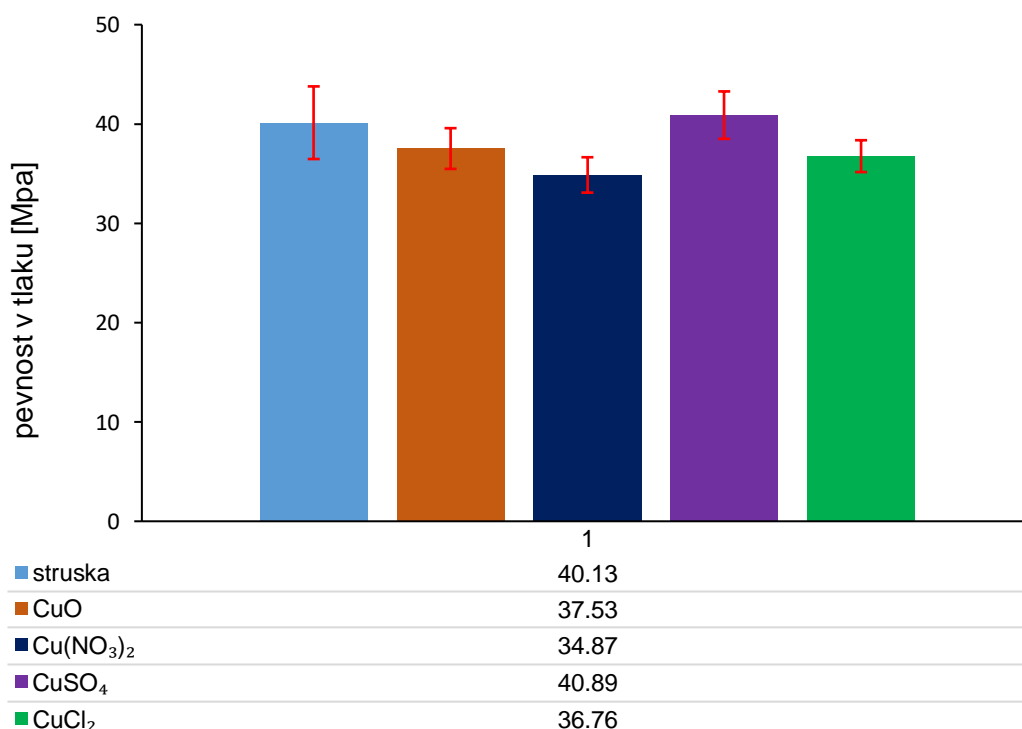
4.1 Mechanické vlastnosti připravených vzorků

Byly proměřeny mechanické vlastnosti dvou matric (alkalicky aktivovaná vysokopecní struska a portlandský cement) s přidavkem čtyř sloučenin mědi. U matrice z vysokopecní strusky byla změřena pevnost v tlaku po 1 dni a po 28 dnech. U matrice z portlandského cementu byla změřena pouze pevnost v tlaku po 28 dnech.

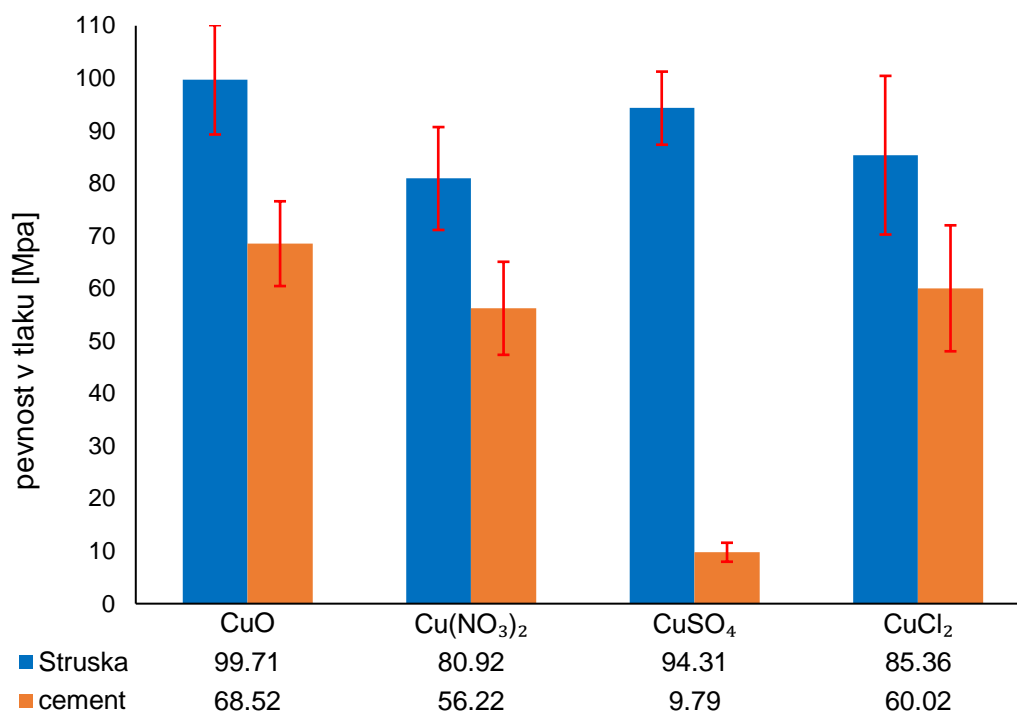
Na obr. 9 jsou uvedeny naměřené pevnosti v tlaku po 1 dni, přičemž všechny vzorky dosahovaly podobných pevností. Na obr. 10 je uvedeno porovnání získaných pevností v tlaku po 28 dnech. Výsledné pevnosti jsou průměry z šesti hodnot pevností v tlaku.

Z obr. 10 můžeme vyzorovat, že matrice z alkalicky aktivované vysokopecní strusky dosahuje obecně vyšších pevností v tlaku než matrice z portlandského cementu. To odpovídá údajům uváděným v literatuře [29]. Nejvyšší pevnosti je dosaženo u alkalicky aktivované strusky s přidavkem CuO a to konkrétně 99,71 MPa. Nejvyššího rozdílu nastává s přidavkem CuSO_4 , kde matrice s portlandským cementem dosahuje pevnosti pouze 9,79 MPa.

Na konečné pevnosti mají vliv vznikající hydratační produkty, jejichž složení je také ovlivněno přidavkem solí mědi. Z grafů je vidět, že během 28 dnů dochází k postupnému vytváření konečných struktur a tím pádem ke zvyšování pevností, nicméně tento proces může trvat i několik měsíců.



Obr. 9 Graf pevností v tlaku po 1 dni zrání (struska)



Obr. 10 Graficky znázorněné porovnání pevností v tlaku cementu a strusky po 28 dnech zrání

Hodnota pevnosti v tlaku po 28 dnech zrání samotné vysokopecní strusky činila 94,52 Mpa. Z této hodnoty je zřejmé, že přidaná měď v jakékoliv formě nemá zásadní vliv na vývoj mechanických pevností v tlaku. Dokonce v případě přídatku CuO byla dosažena pevnost vyšší než samotného pojiva.

4.2 Porozimetrie

Byla proměřena porozita vzorků alkalicky aktivované strusky s přídatky mědi. Nejvyšší porozitu nabývá vzorek s přídatkem CuCl₂. Naopak nejnižší porozitu měla struska s přídatkem CuO, s tím souvisí i nejvyšší naměřená pevnost v tlaku po 28 dnech. Ostatní soli vykazují nižší pevnosti a vyšší porozitu. Naměřené výsledky jsou uvedeny v tab. 6.

Tab. 6 Naměřená porozita

	vzorek č. 1 [%]	vzorek č. 2 [%]	vzorek č. 3 [%]	vzorek č. 4 [%]	průměr [%]
CuO	0,8387	0,3660	1,5058		0,9035
Cu(NO ₃) ₂	2,8940	2,3306	2,3240	1,8208	2,3424
CuCl ₂	5,0096	4,8492	4,7970	4,9167	4,8931
CuSO ₄	3,1216	2,1999	3,7073	3,4423	3,1178

Porozita samotné vysokopecní strusky Štramberk byla stanovena na 2,1518 %. Z toho vyplývá, že ke snížení porozity došlo, pouze pokud byla měď přidána ve formě oxidu měďnatého. V ostatních případech došlo ke zvýšení porozity.

4.3 Vyluhovací charakteristika

Vyluhovací charakteristika byla provedena na základě ČSN EN – 12457-4 s jediným rozdílem v tom, že vzorky nebyly upraveny na velikost menší než 10 mm, ale zůstali v původní formě.

Vyluhování bylo provedeno pro matrice z alkalicky aktivované strusky a portlandského cementu. Pomocí ICP- OES byla stanovena koncentrace mědi ve všech vzorcích a byl stanoven průměr z 3 naměřených koncentrací.

Vyhodnocení koncentrace mědi ve výluzích je uvedeno v tab. 7.

Tab. 7 Koncentrace mědi ve výluzích ze vzorků AAS

název	Cu [mg/l] vzorek č. 1	Cu [mg/l] vzorek č. 2	Cu [mg/l] vzorek č. 3	Cu [mg/l] průměr
struska	0,010	0,014	0,013	0,012
CuO	0,033	0,038	0,035	0,035
Cu(NO ₃) ₂	0,022	0,066	0,059	0,049
CuCl ₂	0,028	0,064	0,051	0,048
CuSO ₄	0,043	0,073	0,108	0,075

Z naměřených hodnot lze vyčíslit, že nejvyšších koncentrací mědi ve výluzích bylo dosaženo, pokud měď byla přimíchána do strusky ve formě síranu. Průměrná koncentrace činila 0,075 mg/l. Naopak nejnižší koncentrace byla ve výluhu se vzorkem CuO, ta činila 0,035 mg/l. Tato nejnižší naměřená koncentrace je důsledkem velice nízké porozity a vysokých pevností v tlaku. Dusičnan a chlorid měďnatý měli téměř identickou koncentraci a to 0,049 mg/l a 0,048 mg/l. Ve výluhu samotné matrice bylo naměřeno 0,012 mg/ml mědi.

Nejvyšší mezní hodnota koncentrace mědi v pitné vodě je 1,0 mg/l [28]. Nejvyšší naměřená koncentrace mědi ve výluzích byla 0,108 mg/l, což je přibližně desetkrát menší hodnota než nejvyšší mezní koncentrace v pitné vodě. Pro srovnání byla provedena vyluhovací zkouška pro matrici z portlandského cementu, nicméně hodnoty koncentrací mědi u všech solí byly pod mezí detekce přístroje.

Bylo změřeno pH všech vzorků po filtraci, průměrné hodnoty ze tří měření jsou uvedeny v tab. 8 a tab. 9. Z výsledků je patrné, že přídavek sloučenin mědi na konečné pH nemá vliv.

Tab. 8 Naměřené hodnoty pH pro výluh vysokopecní strusky s přídavkem mědi

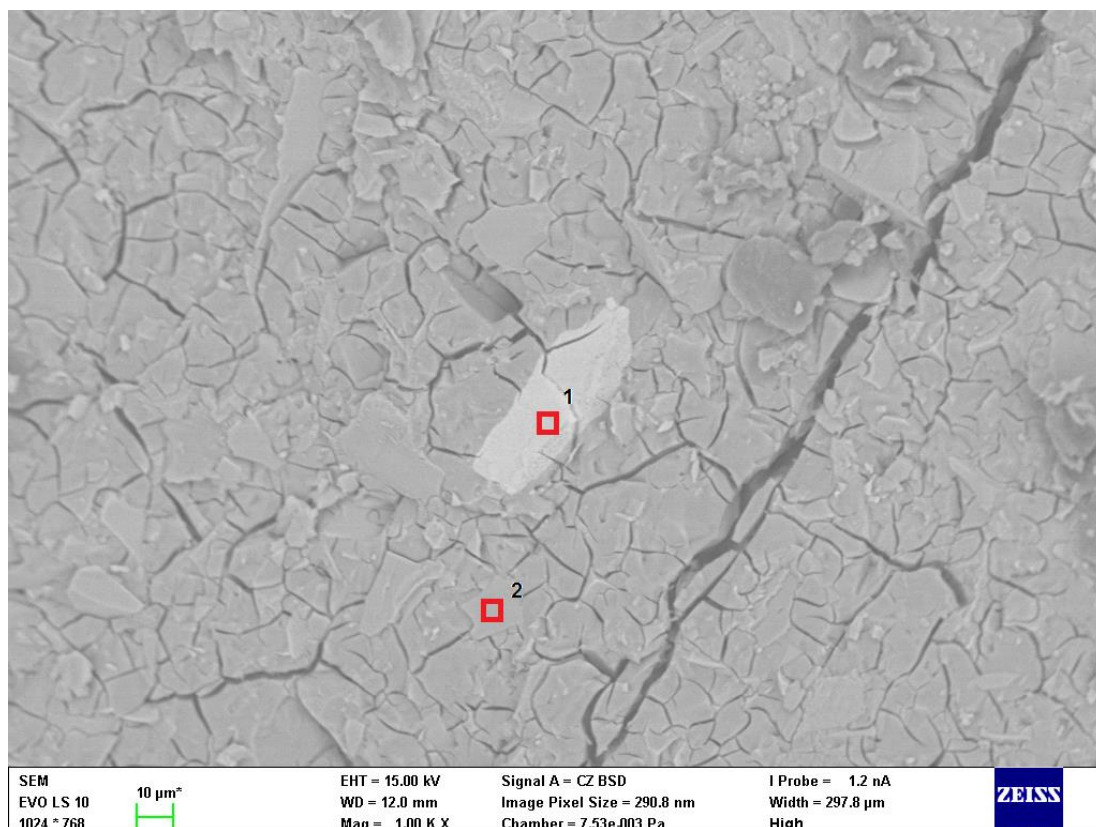
	struska	CuO	CuCl ₂	CuSO ₄	Cu(NO ₃) ₂
pH	11,826	11,813	11,834	11,760	11,812

Tab. 9 Naměřené hodnoty pH pro výluh portlandského cementu s přídavkem mědi

	CuO	CuCl ₂	CuSO ₄	Cu(NO ₃) ₂
pH	11,923	11,890	12,154	12,115

4.4 SEM

Mikrostruktura vysokopecní strusky s přídavkem mědi po 28 dnech zrání byla zobrazena pomocí SEM. Byla provedena prvková analýza vždy v místě s výskytem mědi a v místě, kde výskyt mědi nebyl zřetelný. Na obr. 11- 14 jsou snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu pro přídavky různých sloučenin Cu (1 hm. %). V tab. 10- 17 jsou uvedeny prvkové analýzy v určitých bodech zobrazených na obrázcích.



Obr. 11 Snímek alkalicky aktivované strusky s přídavkem CuO

Tab. 10 Prvková analýza v bodě 1 na obr. 11

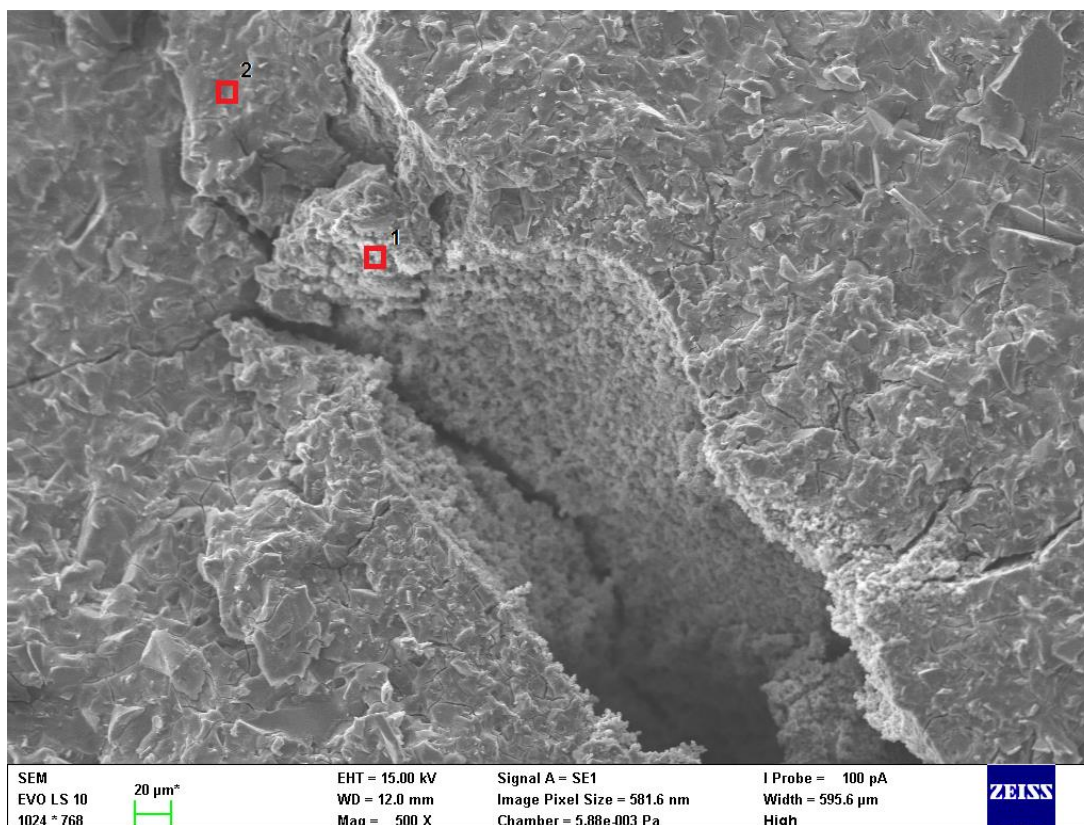
prvek	atomová hmotnost v bodě 1 [%]
C	15,63
O	59,82
Si	4,01
Ca	2,54
Cu	18,01
celkem	100,00

Tab. 11 Prvková analýza v bodě 2 na obr. 11

prvek	atomová hmotnost v bodě 2 [%]
C	11.00
O	61.46
Na	0.33
Mg	4.87
Al	2.35
Si	10.35
S	0.29
Ca	9.21
Mn	0.14
celkem	100.00

Bod 1 (na obr. 11) byl vybrán jako oblast s obsahem mědi. V tomto místě se vyskytovali pouze prvky Cu, O, Ca, Si a C. Na SEM analýze není možné detekovat vodík, to znamená, že měď se pravděpodobně vyskytovala ve formě nerozpustného oxidu nebo hydroxidu. Bod 2 představuje oblast bez výskytu mědi, v tomto místě se vyskytuje větší počet prvků než v bodě 1. Jsou to například Na, Mg, Al, S a Mn. Složení matrice se shoduje s běžným složením alkalicky aktivované vysokopecní strusky uváděným v literatuře, v tomto případě je pouze nižší procentuální obsah Ca [1] [30].

Na snímku jsou také zřetelné mikrotrhliny, které byly způsobené vysoušením matrice v průběhu zrání.



Obr. 12 Snímek alkalicky aktivované strusky s přídavkem $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

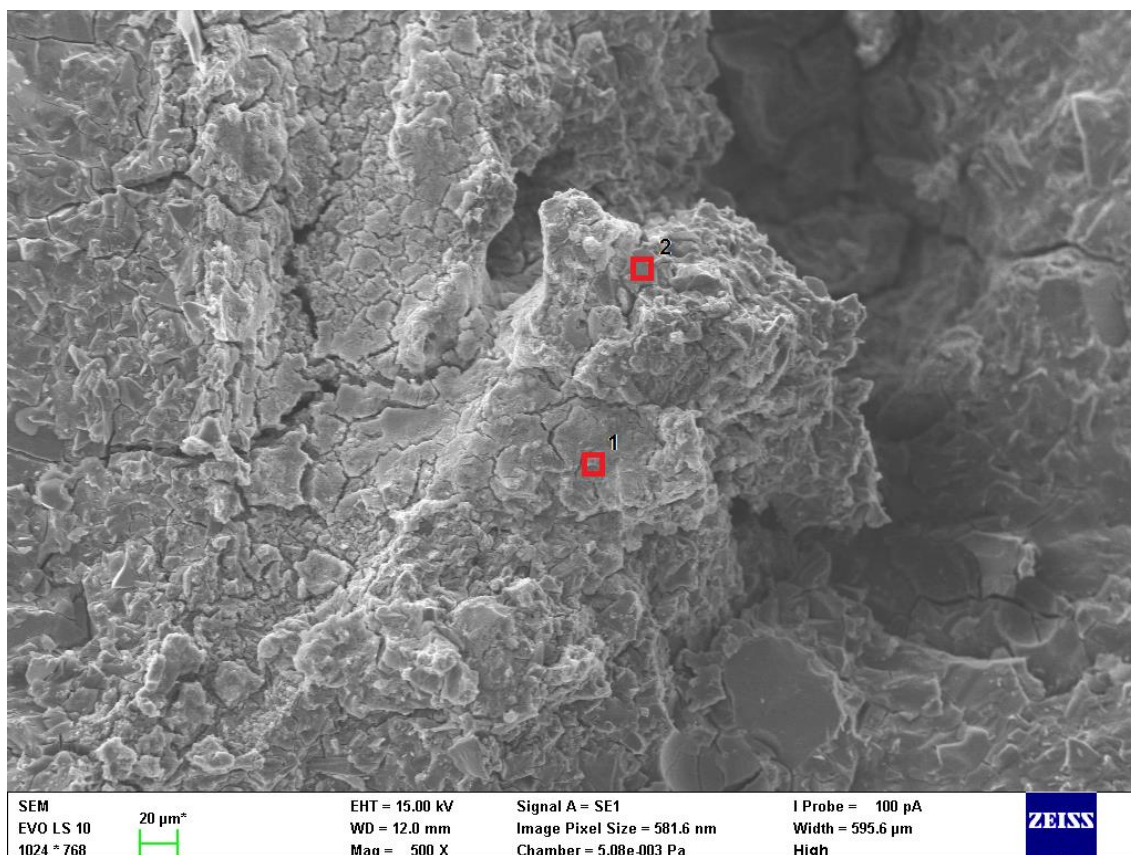
Tab. 12 Prvková analýza v bodě 1 na obr. 12

prvek	atomová hmotnost v bodě 1 [%]
C	14.74
O	59.79
Na	3.46
Mg	0.43
Al	0.70
Si	6.22
Ca	2.37
Cu	12.27
celkem	100.00

Tab. 13 Prvková analýza v bodě 2 na obr. 12

prvek	atomová hmotnost v bodě 2 [%]
C	7.33
O	60.08
Na	1.88
Mg	4.05
Al	2.51
Si	12.01
S	0.28
K	0.11
Ca	11.31
Mn	0.25
Cu	0.19
Celkem	100.00

V oblasti 1 byla stanovena atomová hmotnost mědi na 12,27 %, v tomto bodě se v největším podílu vyskytovaly prvky kyslík, uhlík a měď. Na SEM analýze není možné detekovat vodík, to znamená, že měď se pravděpodobně vyskytovala ve formě nerozpustného oxidu nebo hydroxidu. V bodě 2 je složení matrice téměř totožné jak v případě přídavku CuO a opět odpovídá běžnému složení. Vyskytují se zde stejné prvky, navíc pouze měď, která vykazovala atomovou hmotnost 0,19 %, což naznačuje nerovnoměrné rozložení kovu v celé matici.



Obr. 13 Snímek alkalicky aktivované strusky s přídavkem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

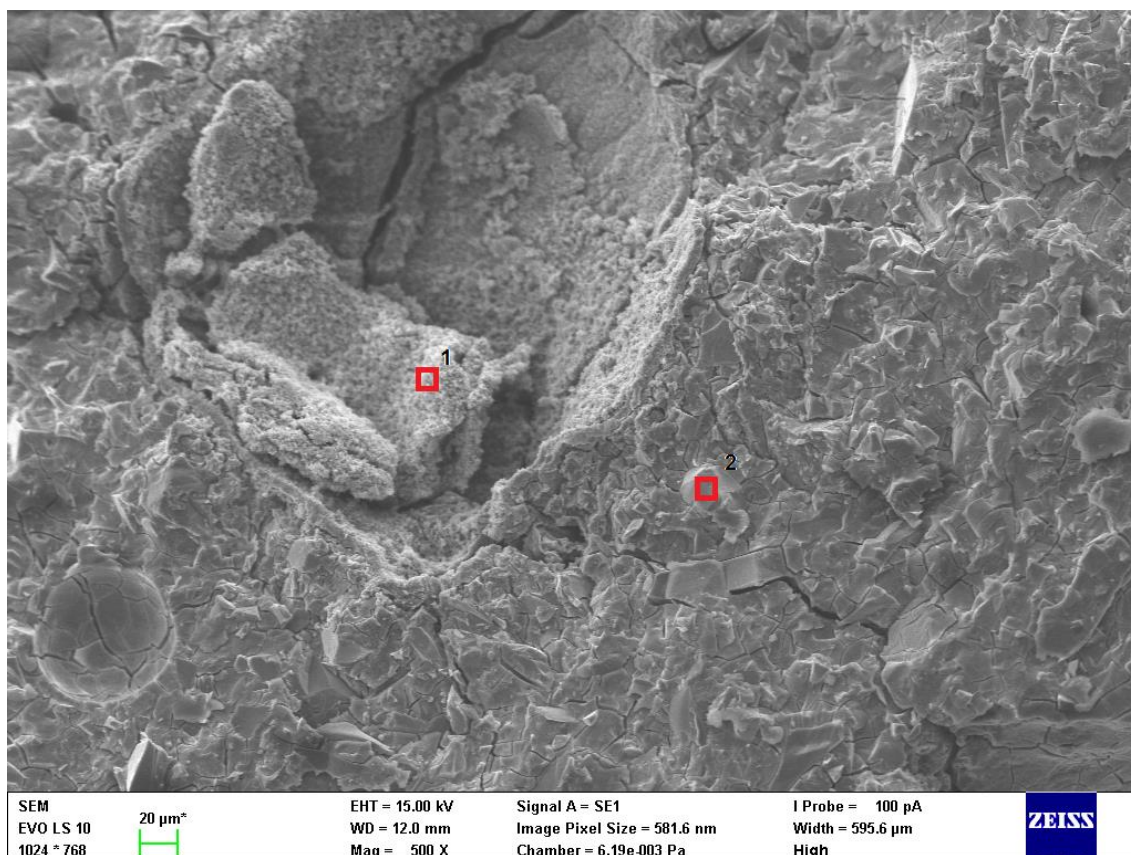
Tab. 14 Prvková analýza v bodě 1 na obr. 13

prvek	atomová hmotnost v bodě 1 [%]
C	16.63
O	57.65
Na	1.52
Mg	0.31
Al	0.41
Si	3.89
Cl	4.67
Ca	2.46
Cu	12.46
Celkem	100.00

Tab. 15 Prvková analýza v bodě 2 na obr. 13

prvek	atomová hmotnost v bodě 2 [%]
C	7.32
O	59.54
Na	0.41
Mg	2.55
Al	2.84
Si	10.14
S	0.30
Cl	0.09
K	0.21
Ca	15.37
Mn	0.35
Cu	0.54
Pd	0.34
Celkem	100.00

Bod 1 byl vybrán jako oblast s vysokou kumulací mědi, atomová hmotnost v tomto bodě činila 12,46 %. Na SEM analýze není možné detekovat vodík, to znamená, že měď se pravděpodobně vyskytovala ve formě nerozpustného oxidu nebo hydroxidu. V bodě 2 byl obsah mědi 0,54 %, z čehož vyplývá nerovnoměrné rozložení mědi ve vzorku. Matrice obsahovala, oproti předchozím případům, i prvky Pd, K. Přítomen byl také chlor, jakožto zbytek z původního přídatku CuCl_2 .



Obr. 14 Snímek alkalicky aktivované strusky s přídavkem CuSO_4

Tab. 16 Prvková analýza v bodě 1 na obr. 14

prvek	atomová hmotnost v bodě 1 [%]
C	12.37
O	60.09
Na	4.21
Al	0.75
Si	8.73
S	0.43
K	0.12
Ca	1.18
Cu	12.11
Celkem	100.00

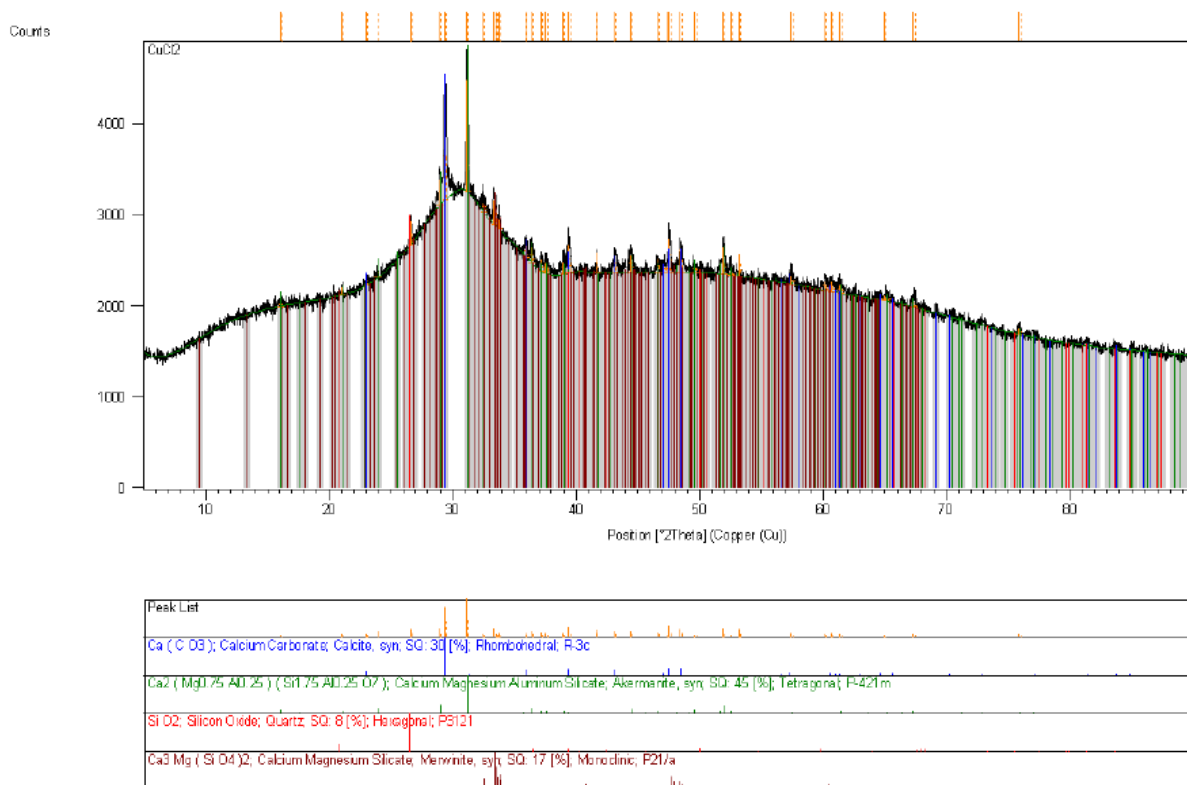
Tab. 17 Prvková analýza v bodě 2 na obr. 14

prvek	atomová hmotnost v bodě 2 [%]
C	8.54
O	60.89
Na	0.25
Mg	3.85
Al	3.55
Si	10.98
S	0.33
K	0.10
Ca	11.31
Mn	0.22
Celkem	100.00

Bod 1 byl vybrán jako oblast s výskytem mědi, atomová hmotnost v tomto bodě činila 12,11 %. Na SEM analýze není možné detekovat vodík, to znamená, že měď se pravděpodobně opět vyskytovala ve formě nerozpustného oxidu nebo hydroxidu. V oblasti 2 měď nebyla detekována a složení matrice je opět shodné s předchozími případy.

4.5 XRD

Rentgenovou difrakční analýzou byly sledovány krystalické fáze v připravených vzorcích.



Obr. 15 Rentgenogram vysokopecní strusky s přidavkem chloridu měďnatého

Na obr. 15 je rentgenogram alkalicky aktivované vysokopecní strusky s přidavkem chloridu měďnatého. V tomto i ve všech dalších případech nedocházelo ke vzniku nových krystalických fází, vyskytovali se pouze fáze jako v samotné vysokopecní strusce, a to kalcit, merwinit a melilit. To znamená, že měď byla vázána v amorfnní části pojiva.

5 ZÁVĚŘ

Cílem této bakalářské práce bylo zjistit, jaký vliv mají na fixaci mědi v alkalicky aktivované strusce různé anionty. To bylo porovnáno pomocí vyluhovacích testů, zkoušek pevnosti a instrumentálních metod.

Nejprve byly provedeny zkoušky pevnosti. Z naměřených hodnot byl patrný nárůst pevností po 1 a po 28 dnech. Pokud bylo použito aditivum CuO, pevnost se zvýšila z 37,53 Mpa na 99,71 Mpa. Zároveň bylo v tomto případě dosaženo vyšší konečné pevnosti než samotné vysokopecní strusky. Ostatní výsledky ukazují, že měď přidaná v jakékoliv formě nemá zásadní vliv na vývoj pevností v tlaku. Všechny vzorky alkalicky aktivované strusky dosahovaly vysokých hodnot a přidané sloučeniny mědi neovlivňovaly tak razantním způsobem pevnosti v tlaku, jako tomu bylo u matrice z cementu.

Následně byla provedena rtuťová porozimetrie. Nejnižší porozita byla změřena pro přídavek CuO a činila pouze 0,9035 %, což koreluje s nejvyšší naměřenou pevností. Ve všech ostatních případech byla zjištěna hodnota vyšší než samotné vysokopecní strusky (2,1518 %), nejvyšší hodnota byla v případě přídavku CuCl₂, porozita činila 4,8931%.

Struktura vzorků a rozmístění mědi bylo pozorováno pomocí SEM analýzy. Výsledky ukazují, že vliv aniontů na imobilizaci mědi je minimální. Ve všech případech byla měď pravděpodobně přítomna buď ve formě oxidu, nebo hydroxidu a její rozmístění v matrici bylo nerovnoměrné.

Vyluhovací zkoušky ukazovaly velice podobné hodnoty koncentrací mědi ve výluzích u všech vzorků, čemuž odpovídá i téměř totožné pH všech výluhů. To opět potvrzuje, že různé anionty nemají zásadní vliv na imobilizaci mědi v alkalicky aktivované vysokopecní strusce. Všechny koncentrace zároveň s přehledem splňují nejvyšší mezní hodnotu koncentrace mědi v pitné vodě, což naznačuje schopnost vysokopecní strusky, aktivované sodným vodním sklem, imobilizovat měď a tudíž i potenciální využití tohoto pojiva ke stabilizaci.

Stabilizace mědi probíhala jak fyzickým zapouzdřením, tak chemickými vazbami. Fyzické zapouzdření je zřejmé u přídavku CuO, kde bylo dosaženo nejnižší porozity a nejvyšších pevností.

Pomocí XRD analýzy bylo potvrzeno, že při přídavku mědi v 1 hm. % nedochází ke vzniku nových krystalických fází a vyskytuje se pouze kalcit, merwinit a melilit.

Alkalicky aktivovaná vysokopecní struska tedy vykazuje schopnost účinné stabilizace mědi a v budoucnu by v tomto ohledu mohla nahradit portlandský cement. Jelikož je to v podstatě vedlejší produkt při výrobě železa, využití by bylo mnohem ekologičtější.

6 ZDROJE

- [1] SHI, Caijun., P. V. KRIVENKO a D. M. ROY. *Alkali-activated cements and concretes*. New York, 2006. ISBN 04-157-0004-3.
- [2] BOHÁČ, Martin. *Vývoj cementových směsí pro sklovláknobetonový kompozit*. Brno, 2011. Dostupné také z: https://is.muni.cz/th/15492/prif_d/Disertacni_prace_Martin_Bohac.pdf. Disertační práce. Masarykova Univerzita.
- [3] DROCHYTKA, Rostislav. *Lehké stavební látky*. Brno: Vysoké učení technické, 1993. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-0514-7.
- [4] ŠKVÁRA, František. ALKALI ACTIVATED MATERIALS OR GEOPOLYMERS? *CERAMICS-SILIKATY*. 2007, **57**(3), 173-177. ISSN 0862-5468.
- [5] ROY, Della M. Alkali-activated cements Opportunities and challenges. *CEMENT AND CONCRETE RESEARCH*. 1999, **29**(2), 249-254. ISSN 0008-8846.
- [6] TANGO, C. E. S, VAIDERGORIAN, E. Y. Y. Some studies on activation of blast furnace slag in cements without clinker, in Proceedings 9th ICCS, New Delhi, Vol. 3, pp. 101-107, 1992.
- [7] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. a F. PUERTAS. Alkali-activated slag cements: Kinetic studies. *Cement and Concrete Research*. 1997, **27**(3), 359-368. DOI: 10.1016/S0008-8846(97)00040-9. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884697000409>
- [8] STADE, H. On the reaction of C-S-H(di, poly) with alkali hydroxides. *Cement and Concrete Research*. 1989, **19**(5), 802-810. DOI: 10.1016/0008-8846(89)90051-3. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008884689900513>
- [9] EDITED BY JOHN L. PROVIS a JANNIE S. J. VAN DEVENTER. *Alkali Activated Materials State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*. Aufl. 2014. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. ISBN 978-940-0776-722.
- [10] A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, D. REVUELTA a A. PALOMO. Alkali activation of industrial by-products to develop new earth-friendly cements. *Eduardo Torroja Institute for Construction Science, (CSIC) Madrid, Spain: 1 Proceeding of the 11th International Conference on Non-Conventional Materials And Technologies (NOMAT 2009) 6-9 September 2009, Bath, UK*. 2009, 1-15.
- [11] CHEN, Q.Y., M. TYRER, C.D. HILLS, X.M. YANG a P. CAREY. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management*. 2009, **29**(1), 390-403. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.01.019. ISSN 0956053x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X08000548>
- [12] PHAIR, J.W., J.S.J. VAN DEVENTER a J.D. SMITH. Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly-ash based “geopolymers”. *Applied Geochemistry*. 2004, **19**(3), 423-434. DOI: 10.1016/S0883-2927(03)00151-3. ISSN 08832927. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883292703001513>
- [13] PALOMO, A. a J.I. LÓPEZ DELA FUENTE. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes. *Cement and Concrete Research*. 2003, **33**(2), 281-288. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00963-8. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884602009638>
- [14] YUNSHENG, Zhang, Sun WEI, Chen QIANLI a Chen LIN. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, **143**(1-2), 206-213. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.033. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389406010569>
- [15] WANG, George, Yuhong WANG a Zhili GAO. Use of steel slag as a granular material: Volume expansion prediction and usability criteria. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, **184**(1-3), 555-560. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.071. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389410010873>
- [16] VAN JAARSVELD, J. G. S., J. S. J. VAN DEVENTER a L. LORENZEN. Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized flyash. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1998, **29**(1), 283-291. DOI: 10.1007/s11663-998-0032-z. ISSN 1073-5615. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11663-998-0032-z>

- [17] DEJA, Jan. Immobilization of Cr₆, Cd₂, Zn₂ and Pb₂ in alkali-activated slag binders. *Cement and Concrete Research*. 2002, **32**(12), 1971-1979. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00904-3. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884602009043>
- [18] ŠILER, Pavel. *Studium vlivu chemických modifikujících přísad a příměsí na vlastnosti vysokohodnotných betonů*. Brno, 2009. 130 s. Dizertační práce. VUT Brno, Fakulta Chemická.
- [19] DAVIDOVITS, Joseph. Second International Conference Géopolymère'99. June 30 to July 2, 1999: odborný seminář : sborník příspěvků .. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 1999. ISBN 29-029-3314-2.
- [20] BARBOSA, Valeria F.F, Kenneth J.D MACKENZIE a Clelio THAUMATURGO. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*. 2000, **2**(4), 309-317. DOI: 10.1016/S1466-6049(00)00041-6. ISSN 14666049. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1466604900000416>
- [21] ZHENG, Lei, Wei WANG, Wei QIAO, Yunchun SHI a Xiao LIU. *Immobilization of Cu₂, Zn₂, Pb₂, and Cd₂ during geopolymerization*. 2015, **9**(4), 642-648. DOI: 10.1007/s11783-014-0707-4. ISSN 2095-2201. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11783-014-0707-4>
- [22] WANG, Shaobin, Lin LI a Z.H. ZHU. Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, **139**(2), 254-259. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.018. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389406006510>
- [23] CHANDRA, Satish. *Waste materials used in concrete manufacturing*. Westwood, N.J., U.S.A.: Noyes Publications, c1997. ISBN 08-155-1393-3.
- [24] ČERNOHORSKÝ, Tomáš a Pavel JANDERA. *Atomová spektroskopie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1997. ISBN 80-719-4114-X.
- [25] Scanning Electron Microscopy. In: *NanoScience Instruments* [online]. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/technology/sem-technology/>
- [26] X-Ray Diffraction – XRD. *Particle Analytical Analyses for the Pharmaceutical Industry* [online]. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/xrd-analysis/>
- [27] Mercury Porosimetry. *PennState Materials Research Institute* [online]. [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: <https://www.mri.psu.edu/materials-characterization-lab/characterization-techniques/mercury-porosimetry>
- [28] TZB-info / Právní předpisy / Zákon č. 258/2000 Sb. - o ochraně veřejného zdraví a související předpisy / Vyhláška č. 252/2004 Sb. Vyhláška č. 252/2004 Sb. kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. *Tzbinfo* [online]. [cit. 2018-05-14]. Dostupné z: <https://www.tzb-info.cz/pravni-predpisy/vyhlaska-c-252-2004-sb-kterou-se-stanovi-hygienicke-pozadavky-na-pitnou-a-teplou-vodu-a-cetnost-a-rozsah-kontroly-pitne-vody>
- [29] BILIM, Cahit, Cengiz D. ATİŞ, Harun TANYILDIZI a Okan KARAHAN. Predicting the compressive strength of ground granulated blast furnace slag concrete using artificial neural network. *Advances in Engineering Software*. 2009, **40**(5), 334-340. DOI: 10.1016/j.advengsoft.2008.05.005. ISSN 09659978. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0965997808001130>
- [30] RICHARDSON, I.G., A.R. BROUGH, G.W. GROVES a C.M. DOBSON. The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase. *Cement and Concrete Research*. 1994, **24**(5), 813-829. DOI: 10.1016/0008-8846(94)90002-7. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008884694000027>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AAM	alkalicky aktivovaný materiál
AAS	alkalicky aktivovaná struska
ČSN	české technické normy
ICP- OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
XRD	rentgenová difrakční analýza